

gleicht man hiermit die Mittelwerte für den Kohlenstoff- bzw. Wasserstoff-Gehalt des Reinharzes, die zu C 66.23 und H 8.95 gefunden wurden, so sieht man, daß eine gewisse vernünftige Relation besteht.

Aus einer solchen Konstitution würde sich die große Unbeständigkeit des Harzes gegen Alkalien erklären, die ja den Lactiden im allgemeinen nicht zukommt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### 423. P. P. Budnikoff und E. A. Schilow: Über die Einwirkung von Schwefel und einigen Schwefelverbindungen auf Terpene.

[Aus d. Laborat. für Mineraltechnologie d. Polytechnikums zu Iwanowo-Wosnessensk.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1922.)

Schon vor Jahren hat Boerhave eine chemische Reaktion zwischen Terpenen und Schwefel beobachtet, aber das Wesen derselben ist bis jetzt nicht erklärt. Gleich früheren Verfassern haben wir beobachtet, daß nach mehrstündigem Kochen der Terpene<sup>1)</sup> mit Schwefel eine homogene, zähe, rotbraune, in vielen organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit von spezifischem Geruch entsteht. Im Verlaufe der Reaktion entweicht eine geringe Menge Schwefelwasserstoff. Nach dem Abdestillieren im Vakuum oder unter Atmosphärendruck sind die Fraktionen sämtlich schwefelhaltig. Der Schwefel-Gehalt ist desto höher, je höher der Siedepunkt des Destillates liegt. Tabelle 1 enthält die Resultate der Untersuchung eines Produktes, das nach 5-stündigem Kochen von 40 g Schwefel mit 200 g Pinen entstand.

Tabelle 1.

Substanz	Druck	Sdp.	Refraktion	Dispersion	% S	Gewicht
Pinen . . . . .	750 mm	155—156°	1.467	39.5	—	—
Reaktionsprodukt . . .	750 „	148°	1.560	38.4	16.7	230 g
Fraktion 1 . . . . .	20 „	60—70°	1.474	38.9	0.4	17 „
„ 2 . . . . .	15 „	70—90°	1.484	38.5	3.9	15 „
„ 3 . . . . .	15 „	90—120°	1.494	37.75	6.4	44 „
„ 4 . . . . .	15 „	120—140°	1.530	36.3	14.6	32 „

<sup>1)</sup> Wir haben die Untersuchung der Reaktion mit chemisch reinem Pinen begonnen, wurden aber durch die gegenwärtigen russischen Arbeitsbedingungen gezwungen, zu dem russischen Terpentin überzugehen, indem wir die Fraktion 170—175°, die, wie bekannt, hauptsächlich aus Limonen und Silvestren besteht, wählten.

Tabelle 2.

Unter Atmosphären-Druck überdestilliertes Produkt.

Substanz	Sdp.	Refraktion	Dispersion	% S	Ge- wicht
Terpen . . . . .	170—175°	1.4739	39.4	—	—
Reaktionsprodukt . . .	—	1.560	38.3	16.7	350 g
Fraktion 1 . . . . .	165—170°	1.469	39.2	3.9	101 »
» 2 . . . . .	175—185°	1.481	38.9	7.6	42 »
» 3 . . . . .	185—200°	1.490	38.6	9.6	36 »
» 4 . . . . .	200—210°	1.548	38.4	12.8	13 »

Etwa 50 % Terpenin blieben im Fraktionierkolben als ein Harz, welches kaum zu untersuchen war, zurück.

Es ist uns noch nicht gelungen, eine einheitlich siedende Substanz herauszufractionieren. Beim Zusetzen alkoholischer oder acetonischer Lösungen von Quecksilber-, Gold-, Platchlorid, Bleiacetat, Arsentrijodid u. a. zu den abdestillierten Fraktionen scheiden sich ziemlich schwer lösliche, unbeständige Verbindungen aus, die zur Analyse ungeeignet sind. Die Verbindung mit Goldchlorid findet zum Vergolden keramischer Erzeugnisse Verwendung<sup>1)</sup>.

Im Jahre 1908 versuchte Erdmann<sup>2)</sup> den Mechanismus der Reaktion zwischen Schwefel und Terpenen zu erklären. Er ging von der Hypothese aus, daß sich bei der Einwirkung des Schwefels auf verschiedene chemische Verbindungen die dem Ozon analoge Gruppe S<sub>3</sub> anlagere. Bei der Einwirkung von Schwefel auf Terpen-Derivate bei erhöhter Temperatur soll sich dieselbe Gruppe S<sub>3</sub> an die doppelte Bindung anlagern, indem Thio-ozonide entstehen. Auf diese Weise könnten sich nur 3 oder ein Vielfaches von 3 Atomen Schwefel mit 1 Molekül Terpen vereinigen. Andere Verbindungen sollten dagegen nicht bestehen.

Aus Erdmanns Abhandlung scheint aber hervorzugehen, daß es ihm nicht gelungen ist, individuelle chemische Verbindungen, die seine Ansichten stützen könnten, abzuscheiden. Unsere Untersuchungen bestätigen nun Erdmanns Vermutung nicht, da wir jedenfalls eine bestimmte Verbindung, die nur 1 Atom Schwefel auf 1 Molekül Terpen enthält, abgeschieden haben. Wir erhielten sie, indem wir auf die abdestillierten Reaktionsprodukte Methyljodid einwirken ließen. Es fällt allmählich ein feinkrystallinischer Niederschlag aus, der in wasserfreiem Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung durch Äther wieder ausgefällt wird. Die Verbindung schmilzt bei ca. 121°, bräunt sich aber schon unterhalb dieser Temperatur. Indessen wollen wir diesen Schmelzpunkt nur mit Vorbehalt angeben, da wir, wie oben erwähnt,

<sup>1)</sup> P. Budnikoff, Berichte d. Polytechnik. zu Iwanowo-Wosnessensk, Nr. 6, S. 211 [1922].

<sup>2)</sup> A. 362, 133 [1908].

Gemische von Terpenen vor uns hatten. Die Analyse zeigte, daß diese Verbindung nach der Formel  $C_{10}H_{16}S, CH_3J$  zusammengesetzt ist.

0.1989 g Sbst.: 0.3140 g  $CO_2$ , 0.1227 g  $H_2O$ . — 0.1500 g Sbst.: 0.2337 g  $CO_2$ , 0.0799 g  $H_2O$ . — 0.2000 g Sbst.: 0.1052 g  $H_2O$ . — 0.1000 g Sbst.: 0.0750 g  $AgJ$ . — 0.2380 g Sbst.: 0.1718 g  $BaSO_4$  (nach Liebig<sup>1)</sup>). — 0.1880 g Sbst.: 0.1239 g  $BaSO_4$  (nach Dennstedt).

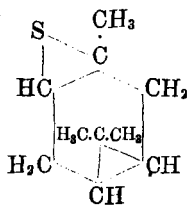
$C_{10}H_{16}S, CH_3J$ . Ber. C 42.52, H 6.17, J 40.92, S 10.34.  
Gef. » 43.04, 42.50, » 6.90, 5.99, 5.88, » 40.5, » 9.90.

Die Verbindung verhält sich wie ein typisches Sulfiniumsalz; deshalb wollen wir sie Methyl-terpen-sulfiniumjodid nennen. Das Jodid ist in Wasser leicht löslich, und die Lösung zersetzt sich beim Kochen ziemlich langsam. Es enthält Jod in ionogener Bindung: Nach dem Zusatz von Silbernitrat fällt sämtliches Halogen als  $AgJ$  aus. Die wäßrige Lösung leitet den elektrischen Strom ebenso gut wie eine  $NaJ$ -Lösung.

[Molekulare Leitfähigkeit von  $C_{10}H_{16}S, CH_3J$  bei der Verdünnung  $v = 100 = 115 \text{ } \Omega$  (25°); molekulare Leitfähigkeit von  $NaJ = 112.5$  ( $v = 128$ )<sup>2)</sup>].

Mit feuchtem Silberoxyd behandelt, bildet das Methyl-terpen-sulfiniumjodid eine starke Base, die Schwermetalle fällt und Ammoniak aus den Ammoniumsalzen austreibt. Diese Base zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, indem sich ein helles, leichtes Öl ausscheidet, das mit Wasserdampf flüchtig ist und ein Terpen-monosulfid,  $C_{10}H_{16}S$ , sein dürfte. Die Untersuchung dieses Produktes ist noch nicht beendet.

Es ist für das Problem der Konstitution dieser Verbindung bemerkenswert, daß der Schwefel, wenigstens vom Standpunkte der Wernerschen Koordinations-Theorie, mit zwei verschiedenen C-Atomen verbunden sein müßte, da im entgegengesetzten Falle eine ionogene Bindung des Anions nicht entstehen könnte. Wir glauben, daß die Substanz die erste Stufe der Reaktion zwischen Schwefel und Terpenen darstellt. Wenn keine Umlagerungen eingetreten sind, muß der Schwefel an die zweifache Bindung gebunden sein. Für Pinen kann man dieses Verhalten durch die nebenstehende Formel ausdrücken.

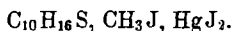


Das Methyl-terpen-sulfiniumjodid besitzt die Fähigkeit, mit einigen Schwermetallsalzen zu additionellen Verbindungen zusammenzutreten.

So liefert es mit Quecksilberjodid zwei Verbindungen:  $C_{10}H_{16}S, CH_3J, HgJ_2$  und  $C_{10}H_{16}S, CH_3J, 2HgJ_2$ .

<sup>1)</sup> Es ist bemerkenswert, daß die Oxydation nach Carius sogar bei 20-stündigem Erhitzen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 bis auf 300° nicht gelingt. Dies ist wohl auf die Bildung von Sulfonen zurückzuführen.

<sup>2)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen, S. 1112 (letzte Ausgabe).



Diese Verbindung gewinnt man, wenn man, nach Smiles<sup>1)</sup> Methode, zu der Lösung des Methyl-terpen-sulfiniumjodids in Aceton die theoretische Menge von  $\text{HgJ}_2$  zugibt und mit Äther fällt.

0.88 g  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}, \text{CH}_3\text{J}$  wurden in 30 ccm Aceton unter gelindem Erwärmen gelöst. Die abfiltrierte Lösung wurde mit 1.2 g  $\text{HgJ}_2$  geschüttelt, dabei löste sich das Quecksilberjodid. Die trübe Lösung wurde abfiltriert und 150 ccm trockner Äther zu der ganz klaren Lösung zugesetzt. Der Niederschlag wurde an der Saugpumpe abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und an der Luft, darauf im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 1.16 g. Die Verbindung bildet feine, hellgelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop als lange, schräge Prismen erscheinen. Die Substanz ist in Aceton ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich. Aus der Lösung in Aceton schlägt  $\text{H}_2\text{S}$  nur eine sehr geringe Menge  $\text{HgS}$  nieder.

Für die Analyse zerstörten wir die Verbindung mit konz. Salpetersäure und bestimmten das Quecksilber nach Volhards Methode<sup>2)</sup>. Das Jod läßt sich leicht durch Silbernitrat in Gegenwart von Salpetersäure niederschlagen.

0.2591 g Sbst.: 0.0790 g  $\text{HgS}$ . — 0.1953 g Sbst.: 0.1799 g  $\text{AgJ}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}, \text{CH}_3\text{J}, \text{HgJ}_2$ . Ber.  $\text{Hg}$  26.18,  $\text{J}$  49.85.

Gef. » 26.27, » 49.82.



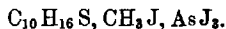
Die Verbindung des Methyl-terpen-sulfiniumjodids mit 2 Mol.  $\text{HgJ}_2$  erhält man ebenso leicht, wenn man theoretische Mengen der Komponenten in Aceton-Lösung anwendet.

0.75 g  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}, \text{CH}_3\text{J}$  wurden in 40 ccm Aceton gelöst und mit 2.18 g  $\text{HgJ}_2$  behandelt. Alles  $\text{HgJ}_2$  ging in Lösung. Ein gelber Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde in einer Krystallisierschale verdunstet, abgesaugt, mit einem Gemische von 1 Vol. Aceton und 2 Vol. Äther ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Auf diese Weise erhielten wir citronengelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop als lange, schräge Prismen erscheinen. Die Substanz zersetzt sich bei etwa 100°. Sie ist in Aceton leicht, in Alkohol schwer, in Chloroform und Äther noch schwerer löslich. In Wasser ist sie unlöslich, wird aber durch eine wäßrige Lösung von  $\text{KJ}$  zersetzt, indem sich ein hellgelber Niederschlag, wahrscheinlich  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}, \text{CH}_3\text{J}, \text{HgJ}_2$ , abscheidet.

0.1847 g Sbst.: 0.1773 g  $\text{AgJ}$ . — 0.1352 g Sbst.: 0.0512 g  $\text{HgS}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}, \text{CH}_3\text{J}, 2\text{HgJ}_2$ . Ber.  $\text{J}$  51.69,  $\text{Hg}$  32.58.

Gef. » 51.89, » 32.63.



Nach derselben Methode kann man das Methyl-terpen-sulfiniumjodid mit  $\text{AsJ}_3$  vereinigen. Man erhält schöne, dunkelorange Krystalle, die in Aceton,

<sup>1)</sup> Soc. 77, 168 [1900]; 91, 1394 [1907].

<sup>2)</sup> Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie II, 139 (5. Aufl.).

Alkohol und in Wasser löslich sind. Die wäßrige Lösung ist farblos und sehr sauer, was auf Zersetzung hinweist.

0.2023 g Sbst.: 0.2666 g AgJ. — 0.1738 g Sbst.: 0.026 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{AsJ}_3$ . Ber. J 66.2, As 9.7.

Gef. » 65.4, » 9.1.

Die Verbindung ist an der Luft leicht oxydierbar, indem sich unter anderem  $\text{As}_2\text{O}_3$  ausscheidet.

Wenn auch bei der Einwirkung des Schwefels auf Terpene wahrscheinlich, wenigstens zu Anfang, ein Terpen-monosulfid entsteht, so sind dennoch die Ausbeuten an dem Methyl-terpen-sulfoniumjodid nicht reichlich. Wir gewannen etwa 15 % des gesamten Schwefels in den abdestillierten Fraktionen und etwa 3 % der theoretischen Ausbeute an Methyl-terpen-sulfoniumjodid. Nach unserer Ansicht vereinigt sich das Terpen-monosulfid dann weiter mit Schwefel und liefert Terpen-polysulfide. Bei der hohen Temperatur ist die Möglichkeit der Polymerisation der Terpene auch nicht ausgeschlossen. Die Bildung des Schwefelwasserstoffs weist auf eine tiefere Veränderung des Moleküls hin. Indessen ist die Menge des Schwefels, der auf diese Weise ausgeschieden wird, nicht allzu groß. Nach 70-stündigem Kochen der 3-proz. Lösung des Schwefels in Terpentin haben sich nur ca. 2.5 % vom Gewichte des Schwefels in Schwefelwasserstoff verwandelt.

In der Absicht, eine bessere Ausbeute an Methyl-terpen-sulfoniumjodid zu erzielen, stellten wir Versuche bei niedrigerer Reaktionstemperatur an. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Reaktion langsamer vor sich; dabei entweicht kein Schwefelwasserstoff. In den Destillaten (s. Tabelle 3) ist Schwefel nachweisbar, aber das Methyljodid fällt keinen Niederschlag.

Tabelle 3.

Substanz	Druck	Siedepunkt	Refraktion	Dispersion	% S
Terpen . . . . .	750 mm	165—170°	1.4739	39.1	qualitativ nachweisbar
Fraktion 1 . . . . .	41 »	60—80°	1.4729	38.9	
» 2 . . . . .	41 »	80—86°	1.4735	38.7	
» 3 . . . . .	41 »	86—90°	1.4752	38.5	
» 4 . . . . .	41 »	90—95°	1.4791	38.4	

Wir versuchten einen Katalysator aufzufinden und wendeten  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$  bei 120° an, aber ohne besonderen Erfolg. Paul Koch<sup>1)</sup>, der von Erdmanns Arbeiten ausging, zeigte die Möglichkeit, Natrium- oder Kalium-polysulfide statt des elementaren Schwefels anzuwenden. Wir können seine Angaben bestätigen. Man kann die Reaktion bei 120° ausführen und erhält

<sup>1)</sup> D. R. P. 219121 und 236490 (Frdl. 9, 1094; 10, 1305).

dann weniger Harz. Wir beobachteten jedoch keine bedeutende Vermehrung des Schwefels in den Destillationsprodukten. Eine eingehendere Untersuchung dieses Verfahrens wird vielleicht bessere Resultate liefern <sup>1)</sup>.

Es ist interessant, daß bei der Einwirkung von Schwefelchlorür,  $S_2Cl_2$ , auf Terpene bessere Ausbeuten an Methyl-terpen-sulfiniumjodid zu gewinnen sind. Die Reaktion setzt stürmisch ein, so daß kräftige Kühlung notwendig ist. Nach späterem Erwärmen auf dem Ölbad fällt das Methyljodid eine ca. 2-mal größere Menge an Methyl-terpen-sulfiniumjodid aus als bei der Reaktion mit dem elementaren Schwefel. Gleichzeitig reagieren die Terpene mit dem Chlor des Schwefelchlorürs, da während der Reaktion reichlich Chlorwasserstoff entweicht; Chlor ist jedoch in der Verbindung des Terpen-sulfids mit  $CH_3J$  nicht vorhanden. Wir sind zurzeit noch nicht imstande, diese Reaktion mit Schwefelchlorür zu erklären.

Es wäre von Interesse, Pinen-monosulfid durch die Einwirkung von Kaliumsulfid auf Pinen-dibromid zu erhalten. Dies soll, zusammen mit der Untersuchung des vermutlichen Terpen-monosulfids (s. o.), unsere nächste Aufgabe sein. Dabei wird sich vielleicht auch die Möglichkeit bieten, den Reaktionsverlauf zwischen Schwefel und den Terpenen eingehender zu erläutern.

Unserem Assistenten Hrn. N. J. Wosnessensky sagen wir für seine experimentelle Hilfe unseren besten Dank.

#### Zusammenfassung.

Die Reaktion zwischen Schwefel und Terpenen bei 100—175° wurde untersucht. Eine bestimmte Verbindung, das Methyl-terpen-sulfiniumjodid,  $C_{10}H_{16}S, CH_3J$ , wurde aus den Reaktionsprodukten rein gewonnen und analysiert. Die Frage nach der Struktur dieser Verbindung wurde diskutiert. Die Additionsverbindungen der Verbindung mit  $HgJ_2$  und  $AsJ_3$  wurden analysiert. Einige Katalysatoren wurden erprobt und die Möglichkeit, den Schwefel durch Schwefelchlorür und Polysulfide zu ersetzen, bewiesen.

<sup>1)</sup> Nach längerem Kochen der Polysulfide mit Terpenen liefert das erhaltene Produkt einen braunen Schwefelfarbstoff.